Beitrag

zur

Kenntnis des p.-Tolylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

eingereicht

von

R. Raab.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Ref.: *Dr. Töhl.*

Bevor ich zur Beschreibung der von mir erhaltenen Körper übergehe, sei es mir gestattet, zunächst an der Hand der Litteratur eine kurze Entwickelungsgeschichte der Hydrazine, speziell des Phenylhydrazins, zu geben, um dann näher auf einige Abkömmlinge desselben einzugehen, welche in naher Beziehung zur vorliegenden Arbeit stehen.

Das analoge Verhalten, welches Stickstoff und Phospor in vielen ihrer Derivate darbieten, hat den Forschern schon frühzeitig Veranlassung gegeben, neu entdeckte Verbindungen des einen Elements auch von dem anderen herzustellen zu versuchen. So zögerte A. W. Hofmann nicht, nachdem er durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak zu den Aminen gelangt war, dieselbe Reaction auf den Phosphorwasserstoff auszudehnen, und die Entdeckung der Phosphine belohnte ihn reichlich für seine Mühe.

Nur in einer Beziehung schienen Phosphor und Stickstoff von einander abzuweichen in ihrem Verhalten. Während der erstere zwei Wasserstoffverbindungen, PH_3 und P_2H_4, zu liefern vermag, wollte es lange Zeit nicht gelingen, vom Stickstoff ein der letzteren entsprechendes Derivat zu gewinnen. Erst vor etwa zwei Jahren ist es Curtius geglückt, diese lange gesuchte Verbindung aufzufinden.

Diese Entdeckung ist um so freudiger zu begrüssen, als man seit vielen Jahren in der organischen Chemie eine Reihe von Körpern kennt, welche als directe Abkömmlinge dieses Diamids zu betrachten sind. Als solcher ist in erster Reihe das Hydrazobenzol zu nennen, welches nichts anderes als ein symmetrisches Diphenildiamin darstellt. Dasselbe ist seit vielen Jahren bekannt, und es mag wohl an

Versuchen nicht gefehlt haben, einen analogen, aber nur einfach substituierten Körper von der Formel $C_6H_5 . NH—NH_2$ hersustellen.

Allein erst vor etwa zehn Jahren gelang es E. Fischer, eine derartige Verbindung zu gewinnen. Derselbe Forscher war es auch, der dieser ganzen Körperklasse den Namen „Hydrazine" verlieh; eine Bezeichnung, die den nahen Zusammenhang mit den Hydrazoverbindungen durchblicken lässt, während die Endsilbe an den basischen Charakter der Substanzen erinnert.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Hydrazine dienten die Verbindungen der Diazokörper mit schwefligsauren Alkalien.

R. Schmitt und L. Glutz [1]) erhielten zuerst bei Einwirkung von $KHSO_3$ auf Diazophenole gelb gefärbte Salze von der Formel $C_6H_4(OH) . N_2SO_3K + H_2O$.

Den eigentlichen Anstoss zur Kenntnis und zum Studium der Hydrazine gab die Arbeit von Strecker und Roemer.[2]) Beide Forscher liessen saures schwefligsaures Kali im Ueberschuss auf Diazobenzolchlorid reagieren, und es ergab sich dadurch das ungefärbte Salz $C_6H_5 . N_2H_2SO_3K + H_2O$, welches auf Metallsalze stark reduzierend wirkte. Ferner liessen sie Diazobenzolsulfosäure auf schwefligsaures Kali einwirken, dampften das in Wasser leicht lösliche Salz mit Salzsäure ein, und erhielten eine in Wasser schwer lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_8N_2SO_3$, oder rationell ausgedrückt $C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ N_2H_3 \end{cases}$ Dieser Körper ist die Hydrazinbenzolsulfosäure; Strecker und Roemer sind demnach die Entdecker der ersten Hydrazinverbindung.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 51.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 778.

E. Fischer wiederholte die Versuche jener beiden Chemiker.[1]) Er liess berechnete Mengen von Kaliumsulfit und Diazobenzolsalzen auf einander einwirken, und fand dabei, dass sich nur gelbes diazobenzolsulfosaures Kali bildete. Fügte er aber zur Lösung dieser Verbindung Kaliumbisulfit oder Zink und Essigsäure, so bekam er ein weisses Salz, das phenylhydrazinsulfosaure Kali $C_6H_5 . NH . NH . SO_3K$, welches zwei Wasserstoffatome mehr enthielt, als das andere Product. Es ist also durch die reduzierende Wirkung der Agentien die doppelte Bindung, mit der die beiden Stickstoffatome an einander haften, in eine einfache verwandelt worden.

Das neue Derivat reduziert Gold-, Platin-, Quecksilber- und Kupfersalze, und geht bei gemässigter Oxydation wieder in die gelbe, wasserstoffärmere Verbindung über. Mit Benzoylchlorid bildet es eine Verbindung $C_6H_5 . N_2H . (CO . C_6H_5)_2$, welche beim Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr in salzsaures Phenylhydrazin und Benzoësäure gespalten wird:

$$C_6H_5 . N_2H . (CO . C_6H_5)_2 + 2H_2O + HCl = C_6H_5 . N_2H_3 . HCl + 2C_6H_5 . COOH.$$

Aus dem Chlorhydrat lässt sich die Base durch Alkali in Freiheit setzen.

Die Darstellung des Chlorhydrates glückte Fischer später auf einem kürzeren Wege, indem er die wässerige Lösung des hydrazinsulfosauren Kalisalzes mit Salzsäure kochte. Hierbei wird die schwefelhaltige Gruppe als Schwefelsäure abgespalten, und das Chlorhydrat der Base bildet sich gemäss folgender Formel:

$$C_6H_5 . N_2H_2 . SO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5 . N_2H_3 . HCl + KHSO_4.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 589 und Ann. Chem. Pharm. 190, 73.

Eine andere Methode von Fischer zur Darstellung von Hydrazinen geht von den Diazoamidokörpern [1]) aus, welche in alkoholischer Lösung bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in Aniline und Hydrazine zerfallen:

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5 . N_2H_3 + C_6H_5 . NH_2.$$

Diese Herstellungsweise ist aber umständlich und besitzt ein mehr theoretisches Interesse. In den Laboratorien wendet man zur Gewinnung kleiner Quantitäten von Hydrazinen gewöhnlich das Verfahren von V. Meyer und T. Lecco [2]) an, welches in der Reduction der Diazochloride mittelst Zinnchlorür besteht:

$$C_6H_5 . N_2Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5 . N_2H_3 . HCl + 2SnCl_4.$$

Endlich erhält man secundäre Hydrazine [3]) aus den Nitrosaminen durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N . NO + 2H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N . NH_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise wie das Phenylhydrazin hat Fischer auch andere Hydrazine der Benzolreihe, so das Naphtyl- und Tolylhydrazin erhalten. Ausserdem sind noch Hydrazine der Fettklasse bekannt, welche mit denen der aromatischen Reihe grosse Aehnlichkeit haben, doch sind sie nicht so ausgeprägte Basen wie diese. Deshalb sind sie nur mit einem Aequivalent der Säuren Salze zu bilden im Stande. Auch sind sie ziemlich leicht schmelzbar und in Wasser fast unlöslich.

Der Typus der Hydrazinbasen ist das Phenylhydrazin $C_6H_5 . NH . NH_2$. Aus diesem Grunde wollen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 77.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 199, 283.

wir uns im Folgenden nur mit dem Phenylhydrazin beschäftigen.

Kocht man Phenylhydrazin mit $CuSO_4$ oder Fe_2Cl_6, so erhält man unter Stickstoffentwickelung Benzole.[1]) Die bei diesem Vorgange entwickelte Stickstoffmenge eignet sich zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine.[2])

Durch reduzierende Mittel werden die Phenylhydrazine meist nicht verändert. Sie selbst aber reduzieren Salze der Schwermetalle und scheiden besonders leicht aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul ab, die primären Hydrazine schon in der Kälte. Durch schwache Oxydationsmittel lassen sich dann die Phenylhydrazine wieder in Diazoverbindungen zurückverwandeln.

Interessant ist die Aehnlichkeit des Phenylhydrazins mit dem Hydroxylamin, besonders die Analogie in der Einwirkung auf Aldehyde[3]) und Ketone[4]), indem es mit diesen charakteristische, meist unlösliche Verbindungen eingeht, wobei Wasser austritt. Bei diesen Reactionen vereinigt sich die CO-Gruppe mit einem Molekül Phenylhydrazin, z. B.:

$$C_6H_5 . N_2H_3 + CH_3 . CHO = \underbrace{C_6H_5 . N_2H : CH . CH_3}_{\text{Aethylidenphenylhydrazin}} + H_2O.$$

E. Fischer[5]) hat auf diese Weise ausser der Aethylidenverbindung noch die Benzyliden- und Furfurverbindungen dargestellt.

Vom Phenylhydrazin sind eine Reihe von Alkylderivaten bekannt, zu deren Darstellung man bisher

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 786.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3177.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 661.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 572.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

drei Methoden gefunden hat. Die erste derselben besteht in der Reduction der Nitrosamine in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure.[1]) Fischer erhielt so Methyl-, Aethyl- und Diphenylhydrazin, und zwar alle drei in Form von öligen Flüssigkeiten. Bemerkenswerth ist übrigens, dass die Reduction der Nitrosamine zu Alkylhydrazinen nur durch Zink und Essigsäure, nicht aber durch andere Reductionsmittel zu erreichen ist.

Ein zweiter Weg, um Alkylderivate des Phenylhydrazins zu erhalten, ist ebenfalls von E. Fischer[2]) angegeben worden. Dieser liess Bromäthyl auf Phenylhydrazin einwirken. Dabei schieden sich Krystalle aus, deren wässerige Lösung mit Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Oel, welches sich als ein Gemenge des symmetrischen und unsymmetrischen Aethylphenylhydrazins erwies. An Stelle des Bromäthyls kann man jedes andere Bromalkyl auf Phenylhydrazin einwirken lassen, um analoge Alkylphenylhydrazine zu bekommen.

Endlich ist eine dritte Methode bekannt, durch welche unsymmetrische Alkylphenylhydrazine erhalten werden. Sie wurde von Michaelis[3]) festgestellt, welcher fand, dass Natriumphenylhydrazin $C_6H_5 . NaN—NH_2$ sich mit Bromäthyl direct in unsymmetrisches Aethylphenylhydrazin und Bromnatrium umsetzt.

Bei der Oxydation gehen die symmetrischen alkylierten Phenylhydrazine in Azoverbindungen über, aus denen sie durch Reduction wieder gewonnen werden können. Die unsymmetrischen da-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1642.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 885 und Ann. Chem. Pharm. 190, 103 und 199, 325.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2948.

gegen bilden bei der Oxydation, in der Regel durch Quecksilberoxyd, sogenannte Tetrazone,[1]) z. B.:

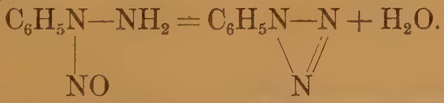
$$2\,C_6H_5\,.\,N(CH_3)\,.\,NH_2 + 2\,O$$
$$= C_6H_5\,.\,N(CH_3)\,N:N\,.\,N(CH_3)\,.\,C_6H_5$$
$$+ 2\,H_2O.$$

Eine weitere Eigentümlichkeit der unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine besteht darin, dass sie mit Alkylbromiden Ammoniumsalze bilden, deren Structur diese ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (R)_2 \\ H_2N_2 \end{matrix}\right\} Br.$$

Von den Alkylderivaten des Phenylhydrazins wollen wir uns nun zu den Säuresubstitutionsproducten wenden. Auch auf diesem Gebiet ist es wieder E. Fischer[2]) gewesen, welcher zuerst die Resultate eingehender Studien veröffentlicht hat.

Die Darstellung der Phenylhydrazinsulfosäure haben wir bereits erwähnt. Ferner ist die Einwirkung von salpeteriger Säure auf Phenylhydrazinchlorhydrat zu bemerken. Fischer[3]) wandte das Kalisalz der Säure an und erhielt in der Kälte eine Nitrosoverbindung, welche 1 Mol. H_2O abspaltete und in Diazobenzolimid überging. Dieser Vorgang entspricht der Gleichung:



Auch eine Anzahl Phenylhydrazinderivate von Carbonsäuren, so dass Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin stellte E. Fischer dar. Sie lassen sich durch Einwirkung der freien Säuren, der Säureester, der Säurechloride oder der Anhydride auf die freie

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 196.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 89.

Base erhalten und sind symmetrische Verbindungen. Durch fortgesetzte Einwirkung des Säurechlorids entstehen Disubstitionsproducte wie das Dibenzoylphenylhydrazin.

Durch Behandlung des Phenylhydrazins mit zweibasischen Säureestern bilden sich Dihydrazide,[1]) z. B. Oxalylhydrazid. Eine bessere Ausbeute lieferte bei der Darstellung des Malonylhydrazids durch M. Freund und B. B. Goldsmith[2]) an Stelle des Esters das Amid.

Unsymmetrische Säurehydrazide zu erhalten ist schwieriger und bisher nur nach einem Verfahren geglückt, welches Michaelis und Schmid[3]) angegeben haben. Diese Forscher suspendierten Natriumphenylhydrazin in Benzol und fügten unter Abkühlung Säurechloride hinzu. Sie erhielten auf diese Weise Basen, welche in ihren Eigenschaften den unsymmetrischen Alkylderivaten ähnlich sind.

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind die Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Phenylhydrazins, welchen Fischer die Bezeichnung „Carbazide" und „Sulfocarbazide" beilegt. Diese Harnstoffe erhielt Fischer durch Einwirkung von Isocyansäureestern auf die Base oder von cyansaurem Kali auf das Chlorhydrat[4]); die Sulfoharnstoffe dagegen durch Reaction der Rhodanwasserstoffsalze auf das salzsaure Phenylhydrazin[5]) oder von Senfölen oder Schwefelkohlenstoff auf die Base.[6])

Auf einem anderen Wege, und zwar durch Einwirkung des Harnstoffs und seiner Derivate auf

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 133.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1241.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2448.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 190, 109—113.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 212, 324.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 190, 114.

Phenylhydrazin haben im vorigen Jahre Skinner und Ruhemann[1]) die Carbazide Fischers dargestellt.

Wir haben bereits gesehen, dass das Phenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen charakteristische Verbindungen eingeht. Aehnliche Condensationsproducte liefert es mit den Zuckerarten. Diese Eigentümlichkeit beruht wahrscheinlich auf dem Vorhandensein von Aldehyd- und Ketongruppen in den Glycosen.

Die Lactone vereinigen sich mit Phenylhydrazin ohne Wasseraustritt zu Azinsäuren,[2]) welche beim Kochen mit Alkalien in ihre Componenten zerfallen.

Die Condensation der reduzierenden Zuckerarten mit Phenylhydrazin[3]) verläuft vermutlich in drei Phasen. Zunächst wirkt die Aldehyd- oder Ketongruppe der ersteren, dann oxydiert ein zweites Molekül des Hydrazins eine benachbarte „$\overset{|}{C}HOH$"-Gruppe zu Ketonyl „$\overset{|}{C}O$", welches sich mit einem dritten Molekül Phenylhydrazin unter Wasseraustritt vereinigt.

Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten des den Zuckerarten verwandten Oxyacetophenons zu Phenylhydrazin. Der Einwirkung beider aufeinander entspricht die Gleichung:

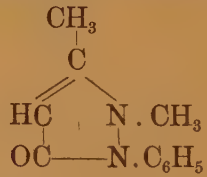
$$\begin{aligned} &\overset{|}{C}H_2 . OH \\ C_6H_5 . &\overset{|}{C}O \qquad + 3\,C_6H_5 . NH . NH_2 \\ &\overset{|}{C}H . NNH . C_6H_5 \\ = C_6H_5 . &\overset{|}{C} : NNH . C_6H_5 \; + NH_3 + C_6H_5 . NH_2. \end{aligned}$$

Fischer[4]) gab den Verbindungen, in welchen der zweiwertige Rest $C_6H_6N_2$ enthalten ist, besondere

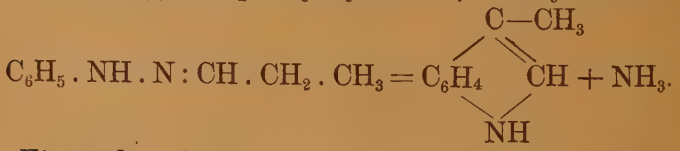
[1]) Journal of the Chemical Society 1888, 552.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 401.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 579.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 579; 20, 821 und 1089.

Namen, und zwar nannte er diejenigen mit der Gruppe $\begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}=N_2C_6H_6$ Azone und die mit der Gruppe $\begin{matrix}|\\CN_2C_6H_6\\|\\CN_2C_6H_6\end{matrix}$ Osazone.

In den letzten Jahren sind eine Reihe complizierter Condensationsproducte des Phenylhydrazins bekannt geworden, von denen einige praktisch wichtig geworden sind. Sie alle zeigen eine ringförmige Anordnung der Atome im Molekül. Zu sehr interessanten Verbindungen hat die Einwirkung von Phenylhydrazine auf Acetessigester geführt. Dieselben sind zuerst von Knorr[1]) studiert worden, welcher ihnen den Namen „Pyrazole“ beilegte. Sie enthalten im Kern 2N- und 3C-Atome. Der hervorragendste Vertreter dieser Gruppe ist das Antipyrin:



Sehr bemerkenswert ist ferner die Bildung der Alkylindole mit einem N im Molekül, durch Condensation der Phenylhydrazine mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren beim Erhitzen mit Salzsäure oder besser mit Zinkchlorid.[2]) So entsteht z. B. aus Propylidenphenylhydrazin β-Methylindol:



Ein anderer Ring mit zwei N- und einem C-Atom ist der „Carbizin“-Ring. Auch hier ist es wieder

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2597.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1563.

E. Fischer, welcher zuerst einen Körper dieser Klasse von Hydrazinverbindungen erhielt. Er erhitzte das von ihm dargestellte Phenylsulfocarbazid mit conzentrierter Salzsäure auf 120 bis 130 °, und hierbei bildete sich unter Ammoniakentwickelung ein salzsaures Salz von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2SCl$, aus welchem durch Alkalizusatz die freie Base [1]) $C_7H_6N_2S$ erhalten wurde. Der Entdecker gab ihr den Namen Phenylsulfocarbizin. Der Körper enthält noch ein typisches Wasserstoffatom, welches sich leicht durch Jod oder Brom ersetzen lässt; daher stellte Fischer für das Carbizin folgende Constitutionsformel auf: $C_6H_5N{-}NH$ (CS).

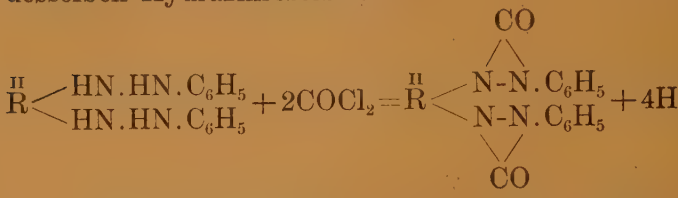
Die von E. Fischer erhaltenen Säurederivate des Phenylhydrazins wurden von M. Freund und B. B. Goldsmith [2]) weiteren Studien unterworfen, indem sie Phosgen $COCl_2$ darauf einwirken liessen. Die beiden Forscher kamen dadurch zu neuen Körpern, deren Constitution sie festzustellen suchten. Sie fanden, dass durch Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide zweibasischer Säuren je zwei Imidwasserstoffe durch Carbonylgruppen ersetzt werden. Die Einwirkung von $COCl_2$ oder $CSCl_2$ kann nun auf zwei verschiedenen Arten geschehen:

1) entweder werden zwei H-Atome verschiedener Hydrazinreste durch CO ersetzt:

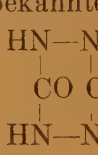
$$\overset{II}{R}\begin{cases}HN.HN.C_6H_5\\HN.HN.C_6H_5\end{cases} + 2COCl_2 = \overset{II}{R}\begin{cases}N{-}N.C_6H_5\\CO\quad CO\\N{-}N.C_6H_5\end{cases} + 4HCl,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 326.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1240 und 21, 2456.

oder 2) die Carbonylgruppe tritt für zwei H-Atome desselben Hydrazinrestes ein:



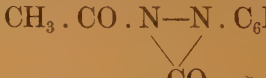
Im ersten Falle wäre der entstandene Körper ein Derivat der noch unbekannten Verbindung:



im zweiten Falle würde er sich von dem gleichfalls noch nicht bekannten Körper:

ableiten, welcher als „Carbizin“ bezeichnet werden kann.

Zur Entscheidung der Constitution führten Freund und Goldsmith mit dem Reactionsproduct der Einwirkung von Phosgen auf Acetylphenylhydrazin die Dampfdichtebestimmung aus. War die Reaction der ersten Annahme entsprechend verlaufen, so musste das Gasvolumgewicht = 176 (H = 1), im anderen Falle durfte es nur halb so gross sein. Das Ergebnis der Untersuchung sichert dem Körper die Formel:



man kann ihn also als ein Derivat des Carbizins bezeichnen.

Auch Thiophosgen liessen Freund und Goldsmith auf einige Säurederivate des Phenylhydrazins einwirken. Die resultierenden Körper zeigen dieselbe

Zusammensetzung wie die Sulfocarbizine von Fischer, sind mit diesen aber nicht identisch, da die Schmelzpunkte sehr von einander differieren. z. B. hat das Acetylsulfocarbizin von Fischer seinen Schmelzpunkt bei 186°, das von Freund und Goldsmith bei 73 bis 74°.

Die mit dem Phenylhydrazin erzielten Resultate gaben Veranlassung, auch mit dem p.-Tolylhydrazin Versuche anzustellen, um analoge Hydrazine, Carbizine und Sulfocarbizine zu erhalten. Der folgende Teil vorliegender Abhandlung wird zeigen, dass diese Versuche von Erfolg gewesen sind.

Experimenteller Teil.

Das p.-Tolylhydrazin $C_6H_4(CH_3)NH \cdot NH_2$ [1]) wurde zuerst von E. Fischer dargestellt. Es krystallisiert in weissen Blättchen und schmilzt bei 61°.

Sein salzsaures Salz $C_6H_4(CH_3)NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ ist schwach rosa gefärbt und wird fabrikmässig hergestellt. Dasselbe diente als Ausgangsmaterial bei vorliegenden Versuchen.

Das Chlorhydrat wurde zur Abscheidung der Basis in wenig heissem Wasser gelöst und mit starker Kalilauge übersättigt. Dabei schied sich ein in Wasser unlösliches Harz ab, welches durch wiederholtes Filtrieren mittelst des Heisswassertrichters entfernt wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte die Base beim Erkalten in flimmernde Blättchen aus. In dem p.-Tolylhydrazin lassen sich, wie im Phenylhydrazin, zwei Wasserstoffatome ohne Schwierigkeit nach einander durch Säureradicale ersetzen.

p.-Monoacetyltolylhydrazid.

$C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

Dasselbe wurde erhalten, indem wir 8 gr. p.-Tolylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Aether lösten und 3,4 gr Essigsäureanhydrid (1 Mol.) hinzufügten. Es fand eine lebhafte Reaction statt, bei welcher viel

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 890.

Wärme frei wurde. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft schieden sich grosse, bräunliche Krystalle ab, welche sich, auf Thonplatten gelegt, schnell entfärbten. Der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Körper schmilzt bei 126°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser, schwer löslich in Aether. Beim Kochen mit concentrierten Mineralsäuren spaltet sich derselbe in p.-Tolylhydrazin und Essigsäure.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,201 gr Substanz lieferten bei 756 mm Barometerstand und 17° Luft 29,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	16,91	16,5 pCt.

Einwirkung von Phosgen auf p.-Monoacetyltolylhydrazid:

p-Acetyltolylcarbizin.

$$CO\begin{cases} N \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3) \\ N \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$$

4 gr des p.-Monoacetyltolylhydrazids wurden mit einer Lösung von Phosgen in Toluol zwei Stunden in einem Einschlussrohr im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach Oeffnung des Rohrs entwickelten sich reichliche Mengen von Salzsäuredämpfen. Beim Verdunsten des Toluols schieden sich weisse Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°.

Die Analyse gab die erwarteten Werte.

0,205 gr der Substanz lieferten 28,3 ccm Stickstoff bei 21,5° und 757 mm Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	63,15	63,12 pCt.
H =	5,26	5,31 „
N =	14,53	14,92 „

Beim Kochen des Carbizins mit Sodalösung bildeten sich unter Entwickelung von Kohlensäure Krystalle von p.-Acetyltolylhydrazid nach der Formel:

$$(CH_3) . C_6H_4N{-}N . CO . CH_3 + H_2O$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CO$$
$$= CH_3 . CONH . NHC_6H_4 . (CH_3) + CO_2.$$

Das p.-Acetyltolylcarbizin ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Einwirkung von Thiophosgen auf p.-Monoacetyltolylhydrazid:

p.-Acetyltolylsulfocarbizin.

$$CS\begin{cases} N . C_6H_4 . (CH_3) \\ N . CO . CH_3 \end{cases}$$

Dieses Sulfocarbizin wurde erhalten, indem wir 5 gr Acetyltolylhydrazid mit dem gleichen Gewicht $CSCl_2$ in ein Einschlussrohr brachten, das Rohr bis zur Hälfte mit Benzol füllten, und dann ungefähr zwei Stunden lang auf 100 ° erhitzten. Nach dieser Operation hatte sich der hellrote Inhalt des Rohrs dunkelrot gefärbt. Er wurde in eine Schale gegossen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage zeigten sich eine Menge Krystalle, welche beim Umkrystallisieren aus Alkohol als schöne, rosa gefärbte, fächerförmig angeordnete Nadeln erschienen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163 °. In Aether, Benzol, Chloroform ist das Sulfocarbizin löslich, ebenso auch in Schwefelkohlenstoff, unlöslich dagegen in Wasser.

Analyse: 0,204 gr des Sulfocarbizins gaben bei 18 ° und 759 mm Barometerstand 23,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	57,98	57,93 pCt.
H =	4,62	4,64 „
N =	13,72	13,58 „

p.-Tolylsemicarbazid.

$$C_6H_4 . (CH_3)NH . NH . CO . NH_2.$$

Das p.-Tolylsemicarbazid entstand durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures p.-Tolylhydrazin in verdünnter Lösung:

$$C_6H_4(CH_3)NH . NH_2 . HCl + CONK$$
$$= C_6H_4(CH_3)NH . NH \atop NH_2 > CO + KCl.$$

Die Einwirkung fand in der Kälte statt. Der Harnstoff schied sich sofort als gelbe Krystallmasse ab, welche durch Auflösen in Alkohol vom anhaftenden Chlorkalium befreit wurde. Aus der alkoholischen Lösung schied sich der Körper als weisse Masse von blättriger Structur ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 178°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhalten wir die Base, während Ammoniak und Kohlensäure frei werden. Löslich ist der Harnstoff in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser. wenig löslich in Aether.

Zur Analyse wurden 0,2037 gr Substanz abgewogen. Diese gaben bei 18,5° und 756 mm Barometerstand 44,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	25,04	24,54 pCt.

Zur Erklärung der Bezeichnung „Semicarbazid" diene Folgendes: E. Fischer[1]) gab den Harnstoffen, deren beide Amidgruppen durch den Hydrazinrest vertreten waren, den Namen „Carbazide", wie wir früher sahen. Dem entsprechend verlieh er den Körpern vom Typus:

$$NH_2 . NH \atop NH_2 > CO$$

die Bezeichnung „Semicarbazide".

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

Einwirkung von Phosgen auf p.-Tolylsemicarbazid:

p.-Tolylcarbizincarbonsäureamid.

Zuerst wurde die Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen des Semicarbazids mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Einschlussrohr auf 100° versucht. Der Inhalt des Rohrs färbte sich stark dunkel und hinterliess nach dem Abdunsten des Toluols eine braune, harzige Masse, aus welcher einen krystallisierbaren Körper abzuscheiden nicht gelingen wollte. Um nun auf andere Weise zu einem günstigen Resultate zu kommen, wurde das Semicarbazid fein zerrieben in einem Scheidetrichter mit der Phosgenlösung unter häufigem Umschütteln in Berührung gebracht. Nach ungefähr 24 Stunden liessen wir den Trichterinhalt in eine Schale fliessen. Nachdem das Toluol verdunstet war, blieben weisse Krystalle zurück, welche durch Umkrystallisieren gereinigt wurden und dann bei 146° schmolzen. Die Substanz löst sich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwieriger in Aether, und in Wasser erst beim Kochen.

0,196 gr gaben bei 759 mm Barometerstand und 21° 36,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	56,12	56,10 pCt.
H =	4,59	4,60 „
N =	21,93	21,5 „

p.-Monobenzoyltolylhydrazid.

$C_6H_4 . (CH_3)NH . NH . CO . C_6H_5$.

Zwei Moleküle p.-Tolylhydrazin wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler in Benzol gelöst und allmählich ein Molekül Benzoylchlorid hinzugefügt.

Der Kolbeninhalt erstarrte schnell zu einem grünlichen Krystallbrei, welcher nach Verdunsten des Benzols zur Entfernung des zugleich entstandenen Chlorhydrats mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Darauf wurde der Rückstand aus Alkohol öfter umkrystallisirt. Der Körper zeigte jedoch nie einen constanten Schmelzpunkt, wahrscheinlich weil sich neben der Monoverbindung auch Dibenzoyltolylhydrazid gebildet hatte.

Der Versuch wurde nun wiederholt mit der Modification, dass die Base in Aether gelöst und die genau abgewogene, äquivalente Menge Benzoylchlorid in der Kälte hinzugegossen wurde. Die jetzt entstandene Krystallmasse schmolz nach dem Auskochen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170—71°. Ferner ist das p.-Monobenzoyltolylhydrazid löslich, und zwar beim Erwärmen, in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Zur Analyse wurden 0,21 gr abgewogen. Diese gaben bei 20,5° und 758 mm Barometerstand 19,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	12,38	12,33 pCt.

Einwirkung von Phosgen auf das p.-Monobenzoyltolylhydrazid:

p.-Benzoyltolylcarbizin.

$$C_6H_4 . (CH_3)N{-}N . CO . C_6H_5$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$CO$$

Das Hydrazid wurde auch diesmal, wie bei der Darstellung des Carbizincarbonsäureamids, zu einem feinen Pulver zerrieben und in ein Schüttelgefäss gebracht. Dann wurde die Lösung des Phosgens in Toluol hinzugegossen und das Gemisch unter häufigem Umschütteln etwa 30 Stunden lang stehen gelassen. In einer Schale in gelinder Wärme ver-

dunstete das Toluol und hinterliess ein gelbes Harz, aus welchem beim Reiben mit einem Glasstabe Kryställchen hervorgingen. Das Ganze wurde nunmehr auf einem Thontteller so weit als möglich entfärbt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die gereinigte Substanz schmolz bei 211 ° und bildete weiche, weisse Blättchen, die sich in Aether und Chloroform nicht, in heissem Wasser aber etwas lösten.

Analyse: 0,204 gr der Substanz gaben bei 15° und 757 mm Barometerstand 19,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	79,92	79,89 pCt.
H =	4,58	4,57 „
N =	11,2	11,1 „

Einwirkung von Thiophosgen auf p.-Monobenzoyltolylhydrazid:

p.-Benzoyltolylsulfocarbizin.

$$C_6H_4 . (CH_3)N{-}N . CO . C_6H_5.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CS$$

Etwa 5 gr des p.-Monobenzoyltolylydrazids und 6 gr Thiophosgen wurden in ein Einschlussrohr gebracht, dasselbe zur Hälfte mit Benzol gefüllt und im Ofen auf 100 ° erhitzt, und zwar etwa eine Stunde lang. Der Inhalt des Rohrs wurde dann auf dem Wasserbade gelinde zur Verjagung des Benzols erwärmt. Es hinterblieb jetzt eine braunrote, dicke, harzige Masse, aus welcher sich keine feste Substanz abscheiden liess. Die Schale wurde nun bei Seite gesetzt und nach nahezu sechs Wochen wieder zur Hand genommen. Da fand sich, dass das ursprüngliche Harz sich in eine compacte Masse verwandelt hatte, welche aus lauter kleinen, körnigen Krystallen bestand. Auf dem Thontteller möglichst von der anhaftenden Schmiere befreit, wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen

Krystalle waren weiss und säulenartig, und hatten ihren Schmelzpunkt bei 176°. Wurden sie mit alkoholischer Bleilösung gekocht, so trat Schwärzung ein.

0,215 gr der Substanz gaben bei 23° und 146 mm Barometerstand 19,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	67,15	67,19 pCt.
H =	4,46	4,44 „
N =	10,46	10,42 „

p.-Tolylphenylsulfosemicarbazid.

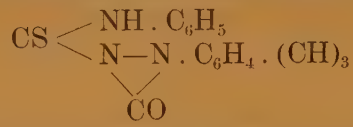
$$CS \begin{cases} NH . NH . C_6H_4 . (CH_3) \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

p.-Tolylhydrazin (1 Mol.) wurde in Alkohol gelöst und allmählich 1 Molekül Phenylsenföl hinzugefügt. Die Reaction ging schnell unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Nach Abdampfen des Alkohols erhielten wir gelbe Krystalle, welche durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform rein weiss wurden. Durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure im Schiessrohr spaltet sie sich in p.-Tolylhydrazin und Senföl. Sie hat ihren Schmelzpunkt bei 174° und ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, unlöslich aber in Wasser, heissem sowohl wie kaltem.

0,216 gr gaben bei 16,5° und 750 mm Barometerstand 31 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden;
N =	16,38	16,71 pCt.

p.-Tolylcarbizinthiocarbonanilid.

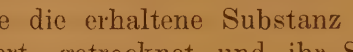


Um diesen Körper zu erhalten, wurde das p.-Tolylphenylsulfosemicarbazid fein gepulvert und in einem gut verschliessbaren Gefässe einen Tag über mit einer Lösung von Phosgen in Toluol in Berührung gelassen. Um die Einwirkung zu fördern, musste das Gefäss, wie in den früheren Fällen, öfter tüchtig geschüttelt werden. Eine Färbung der breiigen Masse war nicht zu bemerken. Nach Abdunsten des Toluols wurde die erhaltene Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt, welcher bei 202 ° liegt. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser jedoch unlöslich.

Analyse: 0,2 gr Substanz gaben bei 18 ° und 759 mm Barometerstand 25 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	62,41	62,40 pCt.
H =	4,57	4,59 „
N =	14,8	14,45 „

p.-Tolylsulfosemicarbazid.



Ein Molekül p.-Tolylhydrazinchlorhydrat und ein Mol. Rhodankalium wurden zusammen mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols in einen Kolben gegeben und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einen halben Tag über gekocht. Beim Erkalten schieden sich rötlich gefärbte Krystalle ab, welche nach der Verflüchtigung des Alkohols mehrere Stunden mit Wasser in Berührung gebracht wurden.

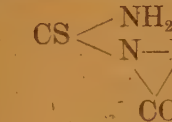
Das allein ungelöst gebliebene Sulfosemicarbazid wurde nun nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in Aether und Benzol, allein unlöslich in Wasser.

0.201 gr Substanz lieferten bei 16° und 758,5 mm Barometerstand 41,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	23,48	23,88 pCt.

Einwirkung von Phosgen auf das p.-Tolylsulfosemicarbazid:

p.-Tolylcarbizinsulfocarbonsäureamid.



Wie wir in den drei vorher genannten Fällen, in denen wir Phosgen auf p.-Tolylhydrazide einwirken liessen, die Substanzen als fein zerriebene Pulver dem Chlorkohlenoxyd in Toluollösung aussetzten, so wurde in gleicher Weise auch mit dem p.-Tolylsulfosemicarbazid verfahren. Dann liessen wir wieder das Toluol nebst dem Ueberschuss an Phosgen verdunsten, und krystallisierten den Rückstand aus heissem Alkohol um. Die Krystalle schmolzen bei 187°. Sie lösten sich in erwärmtem Alkohol und Anilin ziemlich schnell, wenig aber in Benzol und Eisessig. Unlöslich waren sie in Aether, Chloroform und Wasser. Die Farbe des Körpers ist schwach gelblich.

Analyse: 0,198 gr gaben bei 18° und 755,5 ccm Barometerstand 35,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	51,76	51,72 pCt.
H =	4,307	4,32 „
N =	20,25	20,50 „

p.-Oxalylditolylhydrazid.

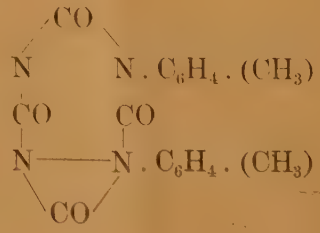
$$\begin{array}{l} CO \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)\,NH \cdot NH \\ | \\ CO \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)\,NH \cdot NH. \end{array}$$

Zwei Moleküle gut getrockneten p.-Tolylhydrazins wurden im Becherglase auf dem Drahtnetze geschmolzen und langsam ein Molekül Oxalsäurediäthylester hinzugegossen. Dadurch erhielten wir eine, in goldgelben Blättchen erstarrende Masse, welche dann mit wenig absolutem Alkohol gekocht wurde. So entstand eine dunkelgelbe Lösung, welche sich bald rötete, während auf dem Boden des Gefässes sich eine Schicht feiner Kryställchen absetzte. Nun wurde filtriert und der Rückstand nochmals mit etwas absolutem Alkohol ausgekocht und abermals filtriert. Die zurückbleibenden, ungelösten Krystalle zeigten hellgelbe Farbe, und schmolzen, getrocknet, bei 253 bis 54 °. Der Körper ist löslich in Eisessig, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Wasser.

Zur Analyse wurden 0,2 gr der Substanz abgewogen, welche bei 20 ° und 760 mm Barometerstand 31,2 ccm Stickstoff gaben.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	17,5	17,52 pCt.

Durch Einwirkung von Phosgen auf das p.-Oxalylditolylhydrazid entstand ein Körper von der Zusammensetzung:



Zunächst liessen wir die Lösung von Phosgen in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur auf gepulvertes Oxalylhydrazid einwirken, allein ohne Erfolg; das Hydrazid blieb unverändert. Nun schlossen wir letzteres mit der Phosgenlösung in ein Schiessrohr ein und erhitzten dasselbe auf 120°. Der vorher helle Rohrinhalt war nach dem Erhitzen grünlichschwarz gefärbt. Nach Verdunsten des Toluols wurden die Krystalle zunächst auf einen Thonteller gebracht und dann aus heissem Anilin umkrystallisirt. Dieselben behielten ihre dunkelgrüne Farbe und schmolzen bei 271—72°. Der Körper ist löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Chloroform und Eisessig.

0,2 gr der Substanz gaben bei 32° und 752 mm Barometerstand 30,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	61,71	61,70 pCt.
H =	3,98	4,00 „
N =	15,5	15,35 „

Die bei der Darstellung des p.-Oxalyditolylhydrazids erhaltene alkoholische, rötliche Lösung wurde ebenfalls untersucht. Beim Eindampfen derselben schied sich ein Körper in dunkelgelben Säulen aus. Derselbe ist nach dem Ergebnis seiner Analyse das

p.-Oxalylmonotolylhydrazid.

$$\begin{array}{l} CO \,.\, C_6H_4 \,.\, (CH_3)\, NH \,.\, NH \\ | \\ CO \,.\, OC_2H_5. \end{array}$$

Die Substanz schmilzt bei 130°; in Eisessig ist sie vollständig unlöslich.

0,206 gr lieferten bei 24° und 751 mm Barometerstand 23,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	60,00	59,82 pCt.
H =	6,256	6,29 „
N =	12,1	12,1 „

Endlich wurde noch ein Versuch mit der alkoholischen Lösung des vorgenannten Hydrazids angestellt. Dieselbe wurde mit alkoholischem Kali versetzt und der Zusatz so lange fortgesetzt, bis keine Füllung mehr stattfand. Dann wurde der Niederschlag mit Salzsäure behandelt, mit absolutem Alkohol ausgekocht und abfiltriert. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat ein Körper in weissen, glänzenden Blättchen aus, welche in Eisessig unlöslich, in Cloroform schwer löslich, leicht aber in heissem Benzol und Toluol löslich waren. Die Substanz schmolz bei 149 °. Sie musste aller Wahrscheinlichkeit nach eine Säure von der Formel:

$$\begin{matrix} CO \,.\, C_6H_4 \,.\, (CH_3)\, NH \,.\, NH \\ | \\ CO \,.\, OH \end{matrix}$$

sein, und dieser Annahme entsprach auch das Resultat der Analyse des Körpers.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	48,66	48,71 pCt.
H =	5,14	5,28 „

Vorstehend beschriebene Versuche wurden im Laboratorium des pharmakologischen Instituts der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle verstattet, Herrn Privatdozent Dr. M. Freund bestens zu danken für die freundliche Unterstützung, die er mir während der Anfertigung vorliegender Arbeit unausgesetzt hat zu Teil werden lassen.